

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

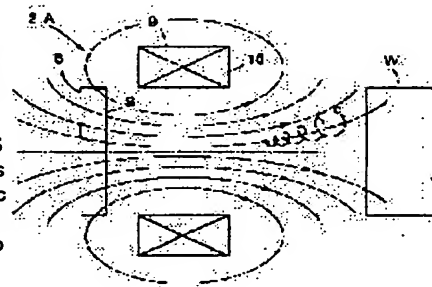
(11)Publication number : 2001-172763  
 (43)Date of publication of application : 26.06.2001

(51)Int.Cl. C23C 14/24  
 B23P 9/00

(21)Application number : 11-356897 (71)Applicant : KOBE STEEL LTD  
 (22)Date of filing : 16.12.1999 (72)Inventor : SATO TOSHIKI

**(54) METHOD OF FORMING METAL-CONTAINING HARD CARBON FILM****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method of forming a hard carbon film containing various metals without deteriorating the characteristic of the arc discharge ion plating method, i.e., the ability to perform uniform film deposition.  
**SOLUTION:** While supplying a carbon-containing gas containing carbon and an atmospheric gas composed essentially of rare gas, arc discharge is performed in the atmospheric gas, by which a metal target is evaporated and ionized and the ions of metallic atoms and the ions and radicals of carbon-containing molecules are fed to a material to be treated to which negative voltage is applied to carry out film deposition. At this time, lines of magnetic force, scattering forward or advancing in parallel in a direction nearly orthogonal to an evaporation surface S of a target 6, are formed by means of an annular electromagnet 9. By these lines of magnetic force, the atmospheric gas can be acceleratedly formed into plasmic state in the vicinity of the material to be treated, and film deposition is carried out while performing sputter etching by the ions of the rare gas. It is desirable to regulate the ratio of the flow rate of the rare gas to the flow rate of the carbon-containing gas to 1:9 to 9:1. Further, it is desirable that the bias voltage to be applied to the material to be treated at this time is regulated to -50 V to -500 V with respect to earth potential.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]  
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]  
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
 [Date of final disposal for application]  
 [Patent number]  
 [Date of registration]  
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
 [Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] supplying the controlled atmosphere which makes a principal component the carbon inclusion gas containing carbon, and rare gas Evaporate, ionize the metal which constitutes the cathode matter by performing arc discharge in the controlled atmosphere, and the ion of the aforementioned metal atom, and the ion and radical of a carbon inclusion molecule are supplied to the processed field which impressed negative bias voltage. It is the formation technique of the metal inclusion hard-carbon layer which forms the carbon film containing a metal. The formation technique of the metal inclusion hard-carbon layer which forms membranes, intersecting perpendicularly with the vaporization side of the cathode matter mostly, forming ahead vapor or the line of magnetic force which advances in parallel, promoting plasma-ization of a controlled atmosphere near near of the processed field by this line of magnetic force, and performing spatter etching by the rare gas ion.

[Claim 2] The manufacture technique of a metal inclusion hard-carbon layer according to claim 1 that the rates of flow rate to the carbon inclusion gas of the rare gas in a controlled atmosphere are 1:9-9:1.

[Claim 3] The manufacture technique of a metal inclusion hard-carbon layer according to claim 1 or 2 that the bias voltage impressed to the processed field is -50V--500V to grounding potential.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the formation technique of a hard-carbon layer of having high abrasion resistance and a low friction sliding property.

[0002]

[Description of the Prior Art] By making a hard-carbon layer contain a metal, enhancement in the adhesion by reduction-izing and membrane-stress relief of coefficient of friction, electrical conductivity grant to a layer, etc. can be performed. A hard-carbon layer is formed by the plasma CVD method, the sputtering method, the ion-plating method, etc. In order to make a metal contain in a hard-carbon layer, in the above-mentioned technique, the technique of supplying the gas containing a metallic element to the system of reaction, and adding a metallic element in a layer, the technique of evaporating a metal with a spatter, an electron beam, etc. and adding a metallic element in a layer, the technique of adding a metallic element in a layer by carrying out the ion implantation of the metal, etc. are taken.

[0003] However, in the plasma CVD method and the sputtering method, the uniform membrane formation to a complicated configuration object is difficult. That is, in a plasma CVD method, since what \*\* is also generating the plasma by the RF and impresses a RF to a substrate, in coating a cutting tool etc. with a metal inclusion hard-carbon layer, in order that a plasma may concentrate on the edge of a blade, in the edge of a blade and the other fraction, thicknesss come to differ, it even arises that the layer of the edge of a blade is not formed by the case according to the spatter effect, and there is a fault that uniform membrane formation is difficult. Moreover, a surroundings lump of the carbon atom by which the spatter was carried out about membrane formation by sputtering since the membrane formation pressure was very low becomes bad, and, also in the case of this technique, uniform membrane formation is difficult. Moreover, also in the ion-plating method, in the RF impression type ion-plating method, there is the same problem as the describing [ above ] plasma CVD method, and uniform membrane formation is difficult.

[0004] On the other hand, there is the arc ion-plating method as a kind of the ion-plating method. This technique is the technique of forming the layer which is made to produce arc discharge between the cathode matter (for it to also be called a target.) and an anode plate, the cathode matter is evaporated and ionizes the atom of the cathode matter, acceleration-supplies the processed field by which the bias was carried out to the negative potential, deposits this ion on it in a controlled atmosphere (Ar gas), and contains the cathode matter. According to this arc ion-plating method, since the gas pressure at the time of membrane formation is comparatively high, a surroundings lump of an atom is good and, generally, can form membranes comparatively uniformly also to a complicated configuration object.

[0005] There is 2 technique as the technique of producing the hard-carbon layer containing a metal by the arc ion-plating method. It is the technique of one preparing respectively the target which consists of a metal which two sorts of targets, i.e., carbon, and a layer are made containing, and evaporating these simultaneously, and other one is the technique of adding the gas which contains a metallic element in the reactant gas ambient atmosphere, evaporating this using only carbon as a target.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in the arc ion-plating method, if a hard-carbon layer is formed, using carbon as a target, in order that an arc spot may seldom move on a target, vaporization of carbon becomes uneven and there is a fault that a uniform hard-carbon layer is not obtained. moreover, the technique using two sorts of targets has the quick vapor rate of the metal matter -- elapsing -- membrane formation of a metal carbide metallurgy group -- being superior -- it becomes, and can say that it is hard to generate a hard-carbon layer, and there is a problem. Moreover, since the modality of gas containing a metallic element is restricted, the technique of adding the gas containing a metallic element has the fault that only specific metallic elements, such as Sn and Zn, can be added.

[0007] this invention was made in view of such a problem, and it offers the formation technique of a hard-carbon layer that various kinds of metals can be made to contain, without spoiling the characteristic feature of the arc ion-plating method for the ability to form membranes uniformly.

[0008]

[Means for Solving the Problem] The result to which this invention persons considered the resolution of the above-mentioned technical problem zealously. The arc ion plating system which has the arc formula evaporation source by which the magnetic-field formation means has been arranged so that the front of the vaporization side of the cathode matter and/or a vaporization side may be surrounded, in order to generate the line of magnetic force which crosses almost at right angles to the vaporization side of the cathode matter is used. It finds out that the hard-carbon layer containing the metal which is the cathode matter can be formed on the processed field by performing arc discharge in the controlled atmosphere containing the gas which contains carbon at least as a target using a metal to add in a carbon film, and rare gas. It came to complete this invention.

[0009] Namely, the formation technique of the metal inclusion hard-carbon layer of this invention supplying the controlled atmosphere which makes a principal component the carbon inclusion gas containing carbon, and rare gas. Evaporate, ionize the metal which constitutes the cathode matter by performing arc discharge in the controlled atmosphere, and the ion of the aforementioned metal atom, and the ion and radical of a carbon inclusion molecule are supplied to the processed field which impressed negative bias voltage. It is the formation technique of the metal inclusion hard-carbon layer which forms the carbon film containing a metal. It is the technique of forming membranes, intersecting perpendicularly with the vaporization side of the cathode matter mostly, forming ahead vapor or the line of magnetic force which advances in parallel, promoting plasma-ization of a controlled atmosphere near near of the

processed field by this line of magnetic force, and performing spatter etching by the rare gas ion.

[0010] As for the rate [ as opposed to the carbon inclusion gas of rare gas in case of membrane formation ] (rare-gas flow rate:carbon inclusion quantity of gas flow) of flow rate, it is desirable that it is 1:9-9:1. Moreover, it is desirable that it is -50V--500V to grounding potential as a voltage impressed to the processed field at this time.

[0011]

[Embodiments of the Invention] First, an example of the arc ion-plating (it may be written as AIP) equipment for carrying out this invention is briefly explained with reference to drawing 1. This AIP equipment is equipped with the vacuum housing 1 which has the gas supply opening 12 which supplies the exhaust port 11 and controlled atmosphere which carry out evacuation, the arc formula evaporation source 2 which the target which constitutes cathode is evaporated and is ionized by arc discharge, the susceptor 3 which supports processed field W which is the coating object of a metal inclusion hard-carbon layer, and the bias power supply 4 which impresses negative bias voltage to processed field W through a susceptor 3 between this susceptor 3 and the aforementioned vacuum housing 1. In case of operation of this invention, the mixed gas of carbon inclusion gas, such as methane, and rare gas, such as an argon, is used as the aforementioned controlled atmosphere.

[0012] The arc power 7 connected between the target 6 which constitutes cathode, and the aforementioned vacuum housing 1 which constitutes this target 6 and anode plate, vaporization side S of a target 6, and the aforementioned arc formula evaporation source 2 cross at right angles mostly, and is equipped with the magnet (permanent magnet) 8 as a magnetic-field formation means to form ahead vapor or the line of magnetic force which advances in parallel and is extended to near near of processed field W. It is good that flux density takes preferably more than for 30G more than 10G (gauss) in the core of the processed field as flux density in near near of processed field W. In case of operation of this invention, a desired metal is used as a target 6. In addition, the angle of about 30 degrees or less is made to the orientation of a normal of a vaporization side as intersecting perpendicularly with a vaporization side mostly including 0 degree, and a things meaning is carried out.

[0013] The magnet 8 as the aforementioned magnetic-field formation means has the annular gestalt, and as the enlarged display was carried out to drawing 2, it is arranged so that vaporization side S of a target 6 may be surrounded. Like arc formula evaporation-source 2A shown not only in the aforementioned magnet 8 but in the drawing 3 as a magnetic-field formation means, the electromagnet 9 equipped with a coil 10 and coil power (illustration ellipsis) is sufficient. Moreover, as shown in drawing 3, you may prepare magnetic arrangement so that the front (processed field side) of vaporization side S of a target 6 may be surrounded. In addition, although there is a thing equipped with the electromagnet 109 for centralizing arc discharge on a target 106 also in the arc formula evaporation source 102 of the conventional AIP equipment as shown in drawing 4, the electromagnet 109 is located in the background of a target 106, for this reason, the orientation of line of magnetic force has a component parallel to a target front face near the target vaporization side, and line of magnetic force is [ to / near the processed field W ] inelastic.

[0014] The difference between the arc formula evaporation source of AIP equipment used by this invention and the magnetic field structure with that conventional leads to the difference in how depending on which the plasma of a controlled atmosphere spreads. That is, by the conventional evaporation source 102, although a part of electronic e generated by electric discharge exercises so that it may coil around line of magnetic force, this electron collides with a controlled-atmosphere molecule and gas is plasma-ized as shown in drawing 3, since line of magnetic force is restricted near the target, the plasma of gas also has the highest density near the target, and the plasma density of gas is quite low near near of processed field W. on the other hand, in the evaporation source 2 used by this invention, since line of magnetic force is extended to processed field W, the plasma density of the gas in near near of processed field W is markedly boiled compared with the conventional evaporation source, and is high

[0015] The difference in the status of this plasma affects the membrane formation behavior of the metal which evaporated [ 1st ] from the target by arc discharge first. Although it carries out, introducing into a vacuum housing 1 the controlled atmosphere which makes a principal component carbon inclusion gas and rare gas when evaporating the metal which is a target by arc discharge Since the plasma density of the gas near the processed field W is high, namely, it exists mostly in the evaporation source 2 used by this invention compared with the case where the plus ion of a rare-gas element uses the conventional evaporation source 102 near the processed field W, If a metal is formed, impressing bias voltage to processed field W, a spatter etching operation of the layer by the ion of a rare-gas element will work, and the membrane formation speed of a metal membrane will become extremely slow. On the other hand, in the conventional evaporation source 102, since there is little rare-gas element ion near the processed field, even if it enlarges bias voltage impressed to the processed field, there is almost no spatter etching operation by rare-gas element ion, and change is hardly looked at by the membrane formation speed.

[0016] When arc discharge is carried out, introducing the controlled atmosphere which contains [ 2nd ] carbon inclusion gas, such as methane, the precipitation speed of a hard-carbon layer is affected. That is, in the evaporation source 2 used by this invention, as well as the case of above-mentioned rare gas since plasma-ization of carbon inclusion gas happens near the processed field W, compared with the time of the precursor which generates a hard-carbon layer generating mostly, and the membrane formation speed of a hard-carbon layer using the conventional evaporation source, it becomes quite quick.

[0017] The hard-carbon layer of metal inclusion becomes generable, without spoiling the uniform membrane formation nature of an arc ion plating, if the property of the arc evaporation source 2 used for operation of the above-mentioned this invention is used. That is, as \*\*\*\*\* gas, if arc discharge of the metal target 6 is carried out between anode plates (the above-mentioned AIP equipment vacuum housing 1), introducing the mixed gas of rare gas and carbon inclusion gas in a vacuum housing while the suitable bias voltage for processed field W is impressed, acceleration supply of the ion of a metal atom, and the ion and radical of a carbon inclusion molecule from carbon inclusion gas which evaporated from the target 6 will be carried out at processed field W, and it will separate. In this case, a precipitation of carbon becomes superior relatively seemingly for the property that the spatter yield according [ metaled one ] to a rare gas ion compared with the characteristic feature and carbon that a carbonaceous precipitation speed is large is large, and the hard-carbon layer containing the metallic element can form easily. In addition, in the case where the arc formula evaporation source 102 of \*\*\*\*\* is used, a precipitation of carbon is slow to the top where a precipitation of a metal is quick, and since the spatter effect by rare gas does not serve as a hard-carbon layer at a parvus sake but membrane formation of a metal carbide metallurgy group becomes superior, a desired metal inclusion hard-carbon layer cannot be formed.

[0018] As for the proportion (QR:QC) to the carbon inclusion quantity of gas flow (QC) of a rare-gas flow rate (QR) in the controlled atmosphere used in this invention, it is desirable that it is from 1:9 to 9:1. The spatter effect by rare gas

when the spatter effect of the metal by rare gas if QR/QC is lower than one ninth decreases, separating of metal metallurgy group carbide becomes superior, and only too little [ a carbonaceous precipitation ] layer is generated but it is larger than QR/QC9 on the other hand becomes excessive, a carbonaceous precipitation speed also becomes small, the spatter of a metal and the carbon is carried out, and membrane formation becomes difficult, and it is ceased to form membranes, when remarkable. For this reason, the lower limit of QR/QC is depended 1/9 preferably, it is preferably referred to as one third, and, on the other hand, it is preferably good 9 and to set the upper limit to 7 more preferably. In addition, a controlled atmosphere may not make a principal component rare gas and carbon inclusion gas, may contain other gas in the domain which does not affect membrane quality, and especially membrane quality can be raised or it can contain the gas containing a component which is adjusted. For example, N<sub>2</sub> gas and H<sub>2</sub> gas may add an amount suitably, in order to adjust a membranous degree of hardness.

[0019] Moreover, as for the bias voltage BE impressed to the processed field, -50V--500V are desirable. In BE>-50V, the spatter effect of the metal by rare-gas element ion becomes small, and membrane formation of a metal carbide metallurgy group becomes superior, and does not turn into a hard-carbon layer. On the other hand, in \*\* and BE<-500V, the spatter effect by rare-gas element ion becomes large too much, and elevation of the degree of processed temperature will happen, a hard-carbon layer will deteriorate, and it will become a soot-like layer. for this reason, bias voltage -- desirable -50V--500V -- it is more preferably good -70V--450V and to be referred to as -100V to -400V still preferably

[0020] As rare gas used by this invention, Ar, Kr, Xe, and Rn are desirable. The spatter effect as opposed to [ in mass / Ne / helium and ] a metal to a parvus sake is from the parvus. Moreover, as carbon inclusion gas, alcohol, such as aromatic hydrocarbons, such as unsaturated hydrocarbons, such as saturated hydrocarbons, such as methane, ethane, a propane, and butane, ethylene, acetylene, a propylene, and a butylene, and benzene, a methanol, and ethanol, etc. can be used. Moreover, if the metal target used in this invention is a target generally used by the arc ion plating, it is usable satisfactory and an alloy target can also be used for it.

[0021] Since the metal is used for the target, there is no bias of an arc spot, and since the processed field is \*\*ed and membranes are formed in the plasma produced by the magnetic field extended to near of the electron and the processed field which were generated by arc discharge, the hard-carbon layer of uniform thickness can be made to separate in this invention.

[0022] Moreover, in order to intersect perpendicularly with the vaporization side of the cathode matter mostly and to form ahead vapor or the line of magnetic force which advances in parallel in this invention, there is the characteristic feature of moving about quickly small, the arc spot is equipped also with the characteristic feature of being hard to come out of the macro particle called fault of an arc ion plating, and, for this reason, the surface roughness is also small good compared with the layer which formed membranes by the conventional evaporation source.

[0023] Hereafter, although an example explains this invention still concretely, this invention is not interpreted in limitation according to such an example.

[0024]

[Example] Flux density in the core of a substrate (processed field) was set to 40G using AIP equipment of the drawing 1 equipped with the arc formula evaporation source 2 shown in [example 1] view 2, using Ti as a target. After carrying out evacuation of the vacuum housing, 250sccms and the argon were poured for methane 250 sccms, the pressure in a vacuum housing was set to 0.02torrs, as the arc current became the target with 60A, arc discharge was performed for 20 minutes, and the hard-carbon layer was formed on the substrate. At this time, SKD11 material of the superhard chip of about 1.2cm angle and 10cm angle was used as a substrate. Moreover, bias voltage impressed to a substrate was set to -200V. About the obtained carbon film, while a thickness and Vickers hardness were measured (25g of loads), Ti in a layer was analyzed by EPMA.

[0025] even if the thickness of a carbon film measures which fraction of a substrate -- 2.0 micrometers \*\*0.2 micrometers uniform -- a degree of hardness -- Hv 3000\*\*200 and \*\*\*\* -- it was a uniform high degree of hardness moreover, the inside of a carbon film from EPMA analysis -- Ti -- about 5 at% -- containing was checked

[0026] Moreover, when the layer generated when membranes were formed on the same conditions using the conventional arc formula evaporation source 102 shown in drawing 4 for the comparison shows metallic luster and analyzed composition by EPMA, Ti55at%, it is C45at%, it is checked that TiC is generating, and it was not able to be called hard-carbon layer any longer.

[0027] furthermore, the parallel monotonous type RF plasma CVD system by which the electrode plate has been arranged in parallel as a comparison -- using -- methane 100 -- sccm and TiC14 performed 10sccms and the hard-carbon layer was formed for gas \*\* for 40 minutes on condition that 0.02torrs and RF output 200W The substrate installed these in the electrode plate by the side of RF impression using SKD11 material of the above, the superhard chip of same about 1.2cm angle, and 10cm angle.

[0028] the edge fraction of a substrate when the thickness of the carbon film formed by the substrate in the same way as the above was measured -- a layer -- thin -- 0.5 micrometers it is -- a thing -- receiving -- the thickness of a substrate center section -- about 2 micrometers It has become and variation was looked at by the thickness.

[0029] Flux density in the core of a substrate was set to 30G using AIP equipment of the drawing 1 equipped with the arc formula evaporation source 2 shown in [example 2] view 2, using Cu as a target. After carrying out evacuation of the vacuum housing, the bias voltage of 1 300V was impressed to the substrate, having passed a krypton and ethane and having used the pressure in a vacuum housing as 0.02torrs, as the arc current became the target with 60A, arc discharge was performed for 20 minutes, and the hard-carbon layer was formed on the substrate. At this time, the superhard chip of about 1.2cm angle was used as a substrate. Membranes were formed by having changed the flow rate (krypton flow rate:ethane flow rate) to the ethane of a krypton to 10:1 - 1:10, and measurement (25g of loads) of Vickers hardness and Cu in the layer by EPMA were analyzed about the obtained layer. The result is shown in Table 1.

[0030]

[Table 1]

試料 No.	クリプトン/エタン 流量比	ビッカース硬度 kg/mm <sup>2</sup>	Cu組成 at%
1	10 / 1	—	—
2	9 / 1	2 6 5 0	5
3	7 / 1	2 9 0 0	3
4	4 / 1	3 0 0 0	4
5	2 / 1	3 1 2 0	3
6	1 / 1	3 0 8 0	4
7	1 / 2	2 9 0 0	4
8	1 / 4	2 6 8 0	1 0
9	1 / 7	2 4 0 0	1 5
10	1 / 9	1 5 0 0	3 0
11	1 / 10	8 5 0	4 5

[0031] From this table, the spatter according [ a krypton flow rate ] to krypton ion was effective too much, and did not form sample No.1 of excess (a krypton / ethane flow rate 10/1). On the other hand, since too little [ sample No.11 / too little / a krypton flow rate / (a krypton / ethane flow rate 1/10) / the spatter by krypton ion ], Cu in a layer becomes excessive and its fall of a degree of hardness is remarkable.

[0032] Flux density in the core of a substrate was set to 20G using AIP equipment of the drawing 1 equipped with arc formula evaporation-source 2A shown in [example 3] view 3, using Cr as a target. After carrying out evacuation of the vacuum housing, 250scms and the argon were poured for methane 250 scms, the pressure in a vacuum housing was set to 0.04torrs, as the arc current became the target with 60A, arc discharge was performed for 20 minutes, and the hard-carbon layer was formed on the substrate. At this time, the superhard chip of about 1.2cm angle was used as a substrate. Moreover, the bias voltage impressed to a substrate formed membranes by having changed to -10V—600V, and analyzed measurement (25g of loads) of Vickers hardness, and Cr in the layer by EPMA about the obtained layer. The result is shown in Table 2.

[0033]

[Table 2]

試料 No.	バイアス電圧 V	ビッカース硬度 kg/mm <sup>2</sup>	Cr組成 at%
21	-10	600	71
22	-50	1500	30
23	-70	2000	12
24	-100	2800	4
25	-200	3000	4
26	-300	3000	5
27	-400	2800	4
28	-500	1500	4
29	-600	すす状のため測定不能	測定せず

[0034] Since too little [ the spatter effect according / bias voltage / to argon gas ], a precipitation of Cr becomes superior and a degree-of-hardness fall of a carbon film is more remarkable than this table at sample No.21 of -10. Moreover, in sample No.29 which set bias voltage to -600V, the temperature of a substrate did not exceed 500 degrees C, and membranous quality was not able to become soot-like and was not able to form a carbon film. On the other hand, by sample No.22-28 of -50--500, the 1000 or more-Hv hard-carbon layer was obtained [ bias voltage ] for Vickers hardness.

[0035]

[Effect of the Invention] According to this invention, in order to use a metal as a target, there is no bias of an arc spot, a metal can be quickly evaporated from the whole target front face, and ionization and radical-izing of a carbon inclusion molecule can be promoted from carbon inclusion gas by the line of magnetic force moreover extended even near near of the processed field, suppressing a precipitation of a metal according to the spatter effect by the rare gas ion. For this reason, the hard-carbon layer containing various metals can be easily formed in the front face of the processed field.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-172763  
(P2001-172763A)

(43) 公開日 平成13年6月26日 (2001.6.26)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 2 3 C 14/24  
B 2 3 P 9/00

識別記号

F I  
C 2 3 C 14/24  
B 2 3 P 9/00

テーマコード(参考)  
F 4 K 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平11-356897

(22) 出願日 平成11年12月16日 (1999.12.16)

(71) 出願人 000001199

株式会社神戸製鋼所

兵庫県神戸市中央区臨浜町1丁目3番18号

(72) 発明者 佐藤 俊樹

兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号

株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(74) 代理人 100101395

弁理士 本田 ▲龍▼雄

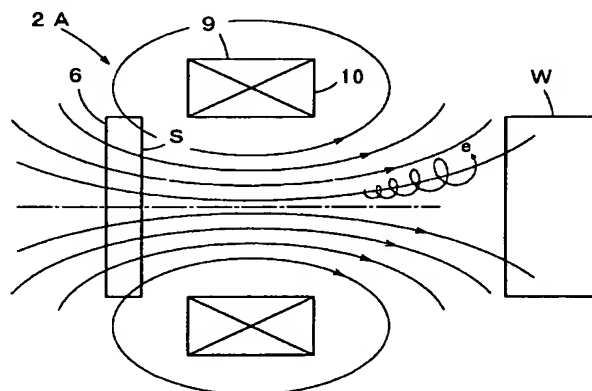
Fターム(参考) 4K029 AA02 AA24 BA34 BC02 BC05  
CA03 DD06

(54) 【発明の名称】 金属含有硬質炭素膜の形成方法

(57) 【要約】

【課題】 均一に成膜できるというアークイオンプレーティング法の特徴を損なうことなく、各種の金属を含有した硬質炭素膜の形成方法を提供する。

【解決手段】 炭素を含む炭素含有ガスと希ガスとを主成分とする雰囲気ガスを供給しつつ、その雰囲気ガス中でアーク放電を行うことにより金属ターゲットを蒸発してイオン化し、金属原子のイオンおよび炭素含有分子のイオンやラジカルを負の電圧を印加した被処理体に供給して成膜する。その際、環状の電磁石9によってターゲット6の蒸発面Sにほぼ直交して前方に発散ないし平行に進行する磁力線を形成し、この磁力線によって被処理体Wの近傍付近で雰囲気ガスのプラズマ化を促進し、希ガスイオンによるスパッタエッチングを行いつつ成膜する。希ガス流量：炭素含有ガス流量は1：9～9：1が望ましい。また、このときの被処理体に印加するバイアス電圧は、アース電位に対して-50V～-500Vが望ましい。





## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素を含む炭素含有ガスと希ガスを主成分とする雰囲気ガスを供給しつつ、その雰囲気ガス中でアーク放電を行うことにより陰極物質を構成する金属を蒸発してイオン化し、前記金属原子のイオンおよび炭素含有分子のイオンやラジカルを負のバイアス電圧を印加した被処理体に供給して、金属を含む炭素膜を成膜する金属含有硬質炭素膜の形成方法であって、陰極物質の蒸発面にほぼ直交して前方に発散ないし平行に進行する磁力線を形成し、この磁力線によって被処理体の近傍付近で雰囲気ガスのプラズマ化を促進し、希ガスイオンによるスパッタエッチングを行いつつ成膜する、金属含有硬質炭素膜の形成方法。

【請求項2】 雰囲気ガスにおける希ガスの炭素含有ガスに対する流量比率が1:9~9:1である請求項1記載の金属含有硬質炭素膜の製造方法。

【請求項3】 被処理体に印加するバイアス電圧がアース電位に対して-50V~-500Vである請求項1又は2記載の金属含有硬質炭素膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、高耐摩耗性、低摩擦摺動特性を有する硬質炭素膜の形成方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】硬質炭素膜に金属を含有させることによって、摩擦係数の低減化や膜応力緩和による密着性の向上、膜への電気伝導性付与等を行うことができる。硬質炭素膜は、プラズマCVD法、スパッタリング法、イオンブレーティング法等で成膜される。硬質炭素膜内に金属を含有させるには、上記手法において、金属元素を含むガスを反応系に供給して膜中に金属元素を添加する方法、金属をスパッタや電子ビーム等により蒸発させて膜中に金属元素を添加する方法、金属をイオン注入することにより膜中に金属元素を添加する方法等が採られる。

【0003】しかし、プラズマCVD法、スパッタリング法においては、複雑形状物への均一成膜が困難である。すなわち、プラズマCVD法においては、何れもプラズマの発生を高周波で行っており、高周波を基板に印加するため、切削工具などに金属含有硬質炭素膜をコーティングする場合には、刃先にプラズマが集中するため、刃先とそれ以外の部分では膜厚が異なるようになり、場合によっては、刃先の膜がスパッタ効果により成膜されないことすら生じ、均一成膜が困難であるという欠点がある。また、スパッタリングによる成膜に関しては、成膜圧力が非常に低いので、スパッタされた炭素原子の回り込みが悪くなり、この方法の場合にも均一成膜が困難である。また、イオンブレーティング法においても、高周波印加型のイオンブレーティング法においては、前記プラズマCVD法と同様の問題があり、均一な

成膜が困難である。

【0004】一方、イオンブレーティング法の一つとして、アークイオンブレーティング法がある。この方法は、雰囲気ガス（Arガス）中で、陰極物質（ターゲットともいう。）と陽極との間でアーク放電を生じさせ、陰極物質を蒸発させて陰極物質の原子をイオン化し、このイオンを負電位にバイアスされた被処理体に加速供給、堆積して陰極物質を含む膜を成膜する方法である。このアークイオンブレーティング法によると、成膜時のガス圧力が比較的高いために原子の回り込みが良く、一般に複雑形状物に対しても比較的均一に成膜することができる。

【0005】アークイオンブレーティング法によって、金属を含有する硬質炭素膜を作製する方法としては2方法がある。1つは、2種のターゲットすなわちカーボンと膜に含有させる金属とからなるターゲットを各々設け、これらを同時に蒸発させる方法であり、他の1つは、ターゲットとしてカーボンのみを用い、これを蒸発させながら反応ガス雰囲気中に金属元素を含むガスを添加する方法である。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、アークイオンブレーティング法において、ターゲットとして炭素を用いて硬質炭素膜を成膜すると、アークスポットがターゲット上であまり動かないため、カーボンの蒸発が不均一となり、均一な硬質炭素膜が得られないという欠点がある。また、2種のターゲットを用いる方法は、金属物質の蒸発速度が速すぎて金属炭化物や金属の成膜が優勢となり硬質炭素膜が生成し難いという問題がある。また、金属元素を含むガスを添加する方法は、金属元素を含有するガスの種類が限られるため、Sn、Zn等の特定の金属元素しか添加できないという欠点がある。

【0007】本発明はかかる問題に鑑みなされたもので、均一に成膜できるというアークイオンブレーティング法の特徴を損なうことなく、各種の金属を含有させることができる硬質炭素膜の形成方法を提供するものである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題の解決を鋭意検討した結果、陰極物質の蒸発面とほぼ垂直に交差する磁力線を発生させるために陰極物質の蒸発面および／または蒸発面の前方を取り囲むように磁界形成手段が配置されたアーク式蒸発源を有するアークイオンブレーティング装置を用いて、ターゲットとして炭素膜中に添加したい金属を用い、少なくとも炭素を含有するガスと希ガスを含有する雰囲気ガス中でアーク放電を行うことにより被処理体上に陰極物質である金属を含有する硬質炭素膜を形成することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】すなわち、本発明の金属含有硬質炭素膜の形成方法は、炭素を含む炭素含有ガスと希ガスを主成分とする雰囲気ガスを供給しつつ、その雰囲気ガス中でアーク放電を行うことにより陰極物質を構成する金属を蒸発してイオン化し、前記金属原子のイオンおよび炭素含有分子のイオンやラジカルを負のバイアス電圧を印加した被処理体に供給して、金属を含む炭素膜を成膜する金属含有硬質炭素膜の形成方法であって、陰極物質の蒸発面にほぼ直交して前方に発散ないし平行に進行する磁力線を形成し、この磁力線によって被処理体の近傍付近で雰囲気ガスのプラズマ化を促進し、希ガスイオンによるスパッタエッチングを行いつつ成膜する方法である。

【0010】成膜に際しては、希ガスの炭素含有ガスに対する流量比率（希ガス流量：炭素含有ガス流量）は1：9～9：1であることが望ましい。また、このときの被処理体に印加する電圧としては、アース電位に対して-50V～-500Vであることが望ましい。

【0011】

【発明の実施の形態】まず、本発明を実施するためのアークイオンプレーティング（AIPと略記することがある。）装置の一例を図1を参照して簡単に説明する。このAIP装置は、真空排気する排気口11および雰囲気ガスを供給するガス供給口12とを有する真空容器1と、アーク放電によって陰極を構成するターゲットを蒸発させてイオン化するアーク式蒸発源2と、金属含有硬質炭素膜のコーティング対象である被処理体Wを支持する支持台3と、この支持台3と前記真空容器1との間で支持台3を通して被処理体Wに負のバイアス電圧を印加するバイアス電源4とを備えている。本発明の実施に際しては、前記雰囲気ガスとして、メタン等の炭素含有ガスと、アルゴン等の希ガスとの混合ガスが使用される。

【0012】前記アーク式蒸発源2は、陰極を構成するターゲット6と、このターゲット6と陽極を構成する前記真空容器1との間に接続されたアーク電源7と、ターゲット6の蒸発面Sにほぼ直交して前方に発散ないし平行に進行し、被処理体Wの近傍付近まで伸びる磁力線を形成する磁界形成手段としての磁石（永久磁石）8とを備えている。被処理体Wの近傍付近における磁束密度としては、被処理体の中心部において磁束密度が10G（ガウス）以上、好ましくは30G以上とするのがよい。本発明の実施に際しては、ターゲット6として所望の金属が用いられる。なお、蒸発面にほぼ直交するとは、蒸発面の法線方向に対して0°を含み、30°程度以下の角度をなすことを意味する。

【0013】前記磁界形成手段としての磁石8は、環状の形態を有しており、図2に拡大表示したように、ターゲット6の蒸発面Sを取り囲むように配置されている。磁界形成手段としては、前記磁石8に限らず、図3に示すアーク式蒸発源2Aのように、コイル10とコイル電源（図示省略）とを備えた電磁石9でもよい。また、磁

石の配置は、図3に示すように、ターゲット6の蒸発面Sの前方（被処理体側）を取り囲むように設けてもよい。なお、図4に示すように、従来のAIP装置のアーク式蒸発源102においてもアーク放電をターゲット106上に集中させるための電磁石109を備えたものがあるが、電磁石109がターゲット106の裏側に位置しており、このため、磁力線の方向がターゲット蒸発面近傍でターゲット表面と平行の成分を持ち、磁力線が被処理体Wの近傍まで伸びないようになっている。

【0014】本発明で使用するAIP装置のアーク式蒸発源と、従来のそれとの磁場構造の違いは、雰囲気ガスのプラズマの広がり方の違いにつながる。すなわち、図3に示すように、放電で発生した電子eの一部は磁力線に巻き付くように運動を行い、この電子が雰囲気ガス分子と衝突し、ガスをプラズマ化するが、従来の蒸発源102では、磁力線がターゲット近傍に限られるため、ガスのプラズマもターゲット近傍が最も密度が高く、被処理体Wの近傍付近ではガスのプラズマ密度はかなり低いものとなっている。これに対し、本発明で使用する蒸発源2では、磁力線が被処理体Wまで伸びるため、被処理体Wの近傍付近におけるガスのプラズマ密度は従来の蒸発源に比べ格段に高いものとなっている。

【0015】このプラズマの状態の違いは、まず第1に、アーク放電によりターゲットから蒸発した金属の成膜挙動に影響を与える。アーク放電によりターゲットである金属を蒸発させる時には、炭素含有ガス及び希ガスを主成分とする雰囲気ガスを真空容器1に導入しながら行うが、本発明で使用する蒸発源2では、被処理体Wの近傍でのガスのプラズマ密度が高い、すなわち被処理体Wの近傍に希ガス元素のプラスイオンが従来の蒸発源102を用いた場合に比べて多く存在するため、被処理体Wにバイアス電圧を印加しながら金属の成膜を行うと、希ガス元素のイオンによる膜のスパッタエッチング作用が働き、金属膜の成膜速度が極端に遅くなる。一方、従来の蒸発源102では、被処理体近傍の希ガス元素イオンが少ないため、被処理体に印加するバイアス電圧を大きくしても希ガス元素イオンによるスパッタエッチング作用が殆どなく成膜速度に殆ど変化は見られない。

【0016】第2に、メタン等の炭素含有ガスを含む雰囲気ガスを導入しながらアーク放電を実施した場合に、硬質炭素膜の析出速度に影響を与える。すなわち、本発明で使用する蒸発源2では、上述の希ガスの場合と同様に、被処理体Wの近傍で炭素含有ガスのプラズマ化が起こるため、硬質炭素膜を生成する前駆体が多く生成し硬質炭素膜の成膜速度が従来の蒸発源を用いたときに比べかなり速くなる。

【0017】上記の本発明の実施に使用するアーク蒸発源2の性質を利用すれば、アークイオンプレーティングの均一成膜性を損なうことなく、金属含有の硬質炭素膜が生成可能となる。すなわち、密閉雰囲気ガスとして、希ガ

スと炭素含有ガスとの混合ガスを真空容器内に導入しながら、被処理体Wに適当なバイアス電圧を印加するとともに金属ターゲット6を陽極（上記AIP装置では真空容器1）との間でアーク放電させれば、ターゲット6から蒸発した金属原子のイオンと炭素含有ガスからの炭素含有分子のイオンやラジカルが被処理体Wに加速供給されて析出する。この際、炭素の析出速度が大きいという特徴と炭素に比べ金属の方が希ガスイオンによるスパッタ収率が大きいという特性のために、見かけ上相対的に炭素の析出が優勢となり、金属元素を含有した硬質炭素膜が容易に形成できる。なお、従来のアーク式蒸発源102を用いる場合では、金属の析出が速い上に炭素の析出が遅く、かつ希ガスによるスパッタ効果が小さいために、硬質炭素膜とならず、金属炭化物や金属の成膜が優勢となってしまうため、所望の金属含有硬質炭素膜を成膜することができない。

【0018】本発明において使用する雰囲気ガスにおける希ガス流量（QR）の炭素含有ガス流量（QC）に対する比率（QR：QC）は、1：9から9：1の間であることが望ましい。QR/QCが1/9より低いと希ガスによる金属のスパッタ効果が少なくなり、金属や金属炭化物の析出が優勢となり、炭素の析出が過少な膜しか生成せず、一方QR/QCが9より大きいと希ガスによるスパッタ効果が過大となり、炭素の析出速度も小さくなって、金属及び炭素共にスパッタされ、成膜が困難になり、著しい場合は成膜しないようになる。このため、QR/QCの下限を好ましくは1/9、より好ましくは1/3とし、一方その上限を好ましくは9、より好ましくは7とするのがよい。なお、雰囲気ガスは、希ガスおよび炭素含有ガスを主成分とするものであり、膜質に影響を及ぼさない範囲で他のガスを含有してもよく、特に膜質を向上させたり、調整するような成分を含むガスを含有することができる。例えば、N<sub>2</sub>ガス、H<sub>2</sub>ガスは膜の硬度を調整するために適宜量を添加してもよい。

【0019】また、被処理体に印加するバイアス電圧BEは-50V~-500Vが望ましい。BE>-50Vでは希ガス元素イオンによる金属のスパッタ効果が小さくなり、金属炭化物や金属の成膜が優勢となってしまう硬質炭素膜とならない。一方、BE<-500Vでは希ガス元素イオンによるスパッタ効果が大きくなりすぎて被処理体温度の上昇が起これ、硬質炭素膜が変質して、すず状の膜となってしまう。このため、バイアス電圧を好ましくは-50V~-500V、より好ましくは-70V~-450V、さらに好ましくは-100Vから-400Vとするのがよい。

【0020】本発明で用いられる希ガスとしては、Ar、Kr、Xe、Rnが望ましい。He、Neは質量が小さいために、金属に対するスパッタ効果が小さいからである。また、炭素含有ガスとしては、メタン、エタン、プロパン、ブタン等の飽和炭化水素、エチレン、ア

セチレン、プロピレン、ブチレン等の不飽和炭化水素、ベンゼン等の芳香族炭化水素、メタノール、エタノール等のアルコールなどを使用することができる。また、本発明において用いられる金属ターゲットは、一般にアークイオンプレーティングで用いられているターゲットであれば問題なく使用可能であり、合金ターゲットを使用することもできる。

【0021】本発明においては、ターゲットに金属を用いているため、アークスポットの偏りが無く、アーク放電により発生した電子と被処理体の近傍付近まで伸びる磁場により生じたプラズマ中に被処理体を曝して成膜するため、均一厚さの硬質炭素膜を析出させることができる。

【0022】また、本発明においては、陰極物質の蒸発面にほぼ直交して前方に発散ないし平行に進行する磁力線を形成するため、アークスポットが小さく速く動き回るという特徴があり、アークイオンプレーティングの欠点と言われているマクロパーティクルが出にくいという特徴も備えており、このため、従来の蒸発源で成膜した膜に比べ表面粗さも小さく良好である。

【0023】以下、実施例によって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はかかる実施例によって限定的に解釈されるものではない。

#### 【0024】

【実施例】〔実施例1〕図2に示すアーク式蒸発源2を備えた図1のAIP装置を用い、ターゲットとしてTiを用い、基板（被処理体）の中心部における磁束密度を40Gとした。真空容器を真空排気した後、メタンを250sccm、アルゴンを250sccm流し、真空容器内の圧力を0.02torrとして、ターゲットにアーク電流が60Aとなるようにしてアーク放電を20分間行い、基板上に硬質炭素膜の形成を行った。このとき、基板として約1.2cm角の超硬チップと10cm角のSKD11材を用いた。また、基板に印加するバイアス電圧は-200Vとした。得られた炭素膜について、膜厚およびビッカース硬度を測定（荷重25g）するとともに、EPMAにより膜中のTiの分析を行った。

【0025】炭素膜の膜厚は基板のどの部分を測定しても2.0μm±0.2μmと均一であり、硬度もHV3000±200とほぼ均一な高硬度であった。また、EPMA分析から、炭素膜中にTiが約5at%含有されていることが確認された。

【0026】また、比較のため、図4に示す従来のアーク式蒸発源102を用いて同様の条件で成膜を行ったところ、生成した膜は金属光沢を示しており、EPMAで組成を分析したところ、Ti55at%、C45at%となっており、TiCが生成していることが確認され、もはや硬質炭素膜とは言えないものとなっていた。

【0027】さらに、比較として、電極板が平行に配置

された平行平板型の高周波プラズマCVD装置を用いて、メタンガス100sccm、TiCl<sub>4</sub>を10sccm、ガス圧を0.02torr、高周波出力200Wの条件で40分間硬質炭素膜の成膜を行った。基板は上記と同様の約1.2cm角の超硬チップと10cm角のSKD11材を用い、これらを高周波印加側の電極板に設置した。

【0028】上記と同様の要領にて、基板に成膜された炭素膜の膜厚を測定したところ、特に基板のエッジ部分は膜が薄く、0.5μmであるのに対し、基板中央部の膜厚は約2μmとなっており、膜厚にバラツキが見られた。

【0029】〔実施例2〕図2に示すアーク式蒸発源2を備えた図1のAIP装置を用い、ターゲットとしてC

uを用い、基板の中心部における磁束密度を30Gとした。真空容器を真空排気した後、クリプトンとエタンとを流し、真空容器内の圧力を0.02torrとして、基板に-300Vのバイアス電圧を印加し、ターゲットにアーク電流が60Aとなるようにしてアーク放電を20分間行い、基板上に硬質炭素膜を形成した。このとき、基板として約1.2cm角の超硬チップを用いた。クリプトンのエタンに対する流量比（クリプトン流量：エタン流量）を10：1～1：10まで変えて成膜を行い、得られた膜について、ビッカース硬度の測定（荷重25g）及びEPMAによる膜中のCuの分析を行った。その結果を表1に示す。

【0030】

【表1】

試料 No.	クリプトン／エタン 流量比	ビッカース硬度 kg/mm <sup>2</sup>	Cu組成 at%
1	10／1	—	—
2	9／1	2650	5
3	7／1	2900	3
4	4／1	3000	4
5	2／1	3120	3
6	1／1	3080	4
7	1／2	2900	4
8	1／4	2680	10
9	1／7	2400	15
10	1／9	1500	30
11	1／10	850	45

【0031】同表より、クリプトン流量が過多（クリプトン／エタン流量比10／1）の試料No. 1は、クリプトンイオンによるスパッタが効き過ぎて成膜しなかった。一方、クリプトン流量が過少（クリプトン／エタン流量比1／10）の試料No. 11は、クリプトンイオンによるスパッタが過少なため、膜中のCuが過多となり、硬度の低下が著しい。

【0032】〔実施例3〕図3に示すアーク式蒸発源2Aを備えた図1のAIP装置を用い、ターゲットとしてCrを用い、基板の中心部における磁束密度を20Gとした。真空容器を真空排気した後、メタンを250sc

cm、アルゴンを250sccm流し、真空容器内の圧力を0.04torrとして、ターゲットにアーク電流が60Aとなるようにしてアーク放電を20分間行い、基板上に硬質炭素膜を形成した。このとき、基板として、約1.2cm角の超硬チップを用いた。また、基板に印加するバイアス電圧は-10V～-600Vまで変えて成膜を行い、得られた膜について、ビッカース硬度の測定（荷重25g）及びEPMAによる膜中のCrの分析を行った。その結果を表2に示す。

【0033】

【表2】

試料 No.	バイアス電圧 V	ビッカース硬度 kg/mm <sup>2</sup>	Cr 組成 at%
21	-10	600	71
22	-50	1500	30
23	-70	2000	12
24	-100	2800	4
25	-200	3000	4
26	-300	3000	5
27	-400	2600	4
28	-500	1500	4
29	-600	すす状のため測定不能	測定せず

【0034】同表より、バイアス電圧が-10の試料No. 21では、アルゴンガスによるスパッタ効果が過少であるため、Crの析出が優勢となり、炭素膜の硬度低下が著しい。また、バイアス電圧を-600Vとした試料No. 29では、基板の温度が500℃を越え、膜質がすす状になり、炭素膜を成膜することができなかった。一方、バイアス電圧が-50～-500の試料No. 22～28では、ビッカース硬度がHv1000以上の硬質炭素膜が得られた。

#### 【0035】

【発明の効果】本発明によれば、ターゲットとして金属を用いるため、アークスポットの偏りがなく、ターゲット表面全体から金属を速やかに蒸発させることができ、しかも被処理体の近傍付近にまで伸びる磁力線によって希ガスイオンによるスパッタ効果により金属の析出を抑制しつつ炭素含有ガスから炭素含有分子のイオン化及びラジカル化を促進させることができる。このため、被処理体の表面に種々の金属を含有する硬質炭素膜を容易に

形成することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施に使用するアークイオンプレーティング装置の概略図である。

【図2】本発明の実施に供するアーク式蒸発源の要部拡大断面図である。

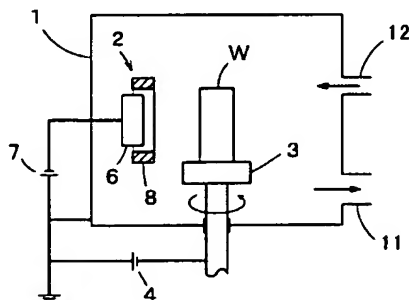
【図3】本発明の実施に供する他のアーク式蒸発源の要部拡大断面図である。

【図4】従来のアーク式蒸発源の要部拡大断面図である。

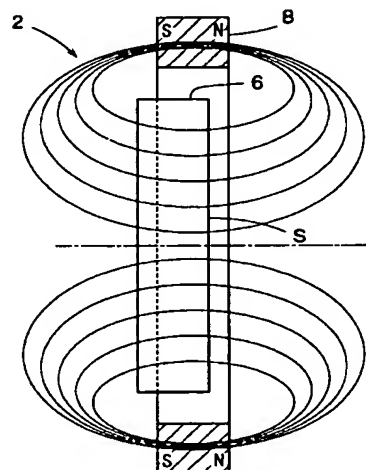
#### 【符号の説明】

- 2、2A アーク式蒸発源
- 4 バイアス電源
- 6 ターゲット（陰極物質）
- 8 磁石（磁界形成手段）
- 9 電磁石（磁界形成手段）
- W 被処理体

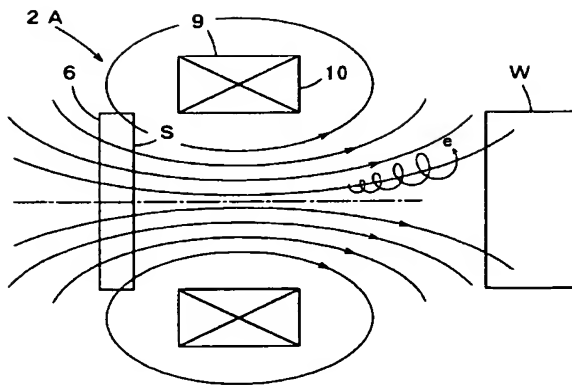
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

